

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl.:

C 08 f, 29/42

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 29/42

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1719 317

Aktenzeichen: P 17 19 317.8 (W 43100)

Anmeldetag: 2. Januar 1967

Offenlegungstag: 16. März 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung blockfester, dispergierbarer Pulver

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Bergmeister, Eduard, Dipl.-Chem. Dr.;
Kirst, Paul-Gerhard, Dipl.-Chem. Dr.; Winkler, Heinz, Dipl.-Ing.;
8263 Burghausen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 1. 12. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1719317

WACKER-CHEMIE

MÜNCHEN
Prinzregentenstraße 22

München, den 30. Dezember 1966
IX/Pat.Abt. Dr.R./ku

Wa 6 634

1719317

Verfahren zur Herstellung blockfester, dispergier-
barer Pulver

Dispergierbare Pulver werden durch Verdüsen von Dispersionen mit Hilfe einer Einstoff- oder Zweistoffdüse in einem heißen Luftstrom hergestellt. Dispersionspulver aus Polymeren mit niedriger Einfriertemperatur neigen bei Einwirkung von Druck und Temperatur zur Blockbildung, wodurch die Dispergierbarkeit aufgehoben oder vermindert wird. Es ist bekannt, letztere dadurch zu verbessern, daß vor dem Verdüsen der Dispersionen die Menge an Schutzkolloid beträchtlich erhöht wird. Auch eine Zugabe vor Ende der Polymerisation ist beschrieben. Weiterhin wird zur Verminderung der Neigung zur Blockbildung empfohlen, inerte Stoffe entweder den Dispersionen vor dem Verdüsen beizumischen oder in das Dispersionspulver während der Trocknung einzubringen. Bei kleinen Mengen von inerten Zusatzstoffen wird aber die Oberfläche dieses Schutzstoffes völlig umhüllt, so daß eine wirksame Verminderung der Nei-

gung zur Blockbildung nicht gegeben ist.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, zur Herstellung blockfester, dispergierbarer Pulver aus Polymerisaten und Mischpolymerisaten niedriger Einfriertemperatur, durch Verdüsen von Dispersionen unter Zusatz erhöhter Mengen an Schutzkolloiden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylalkohole mit einer Viskosität von 3 - 13 cps (4 %ig bei 20° C) und einem Hydrolysegrad von 75 - 95 %, entsprechend einer Verseifungszahl von 60 - 255 der Dispersion zugibt, wenn ein Umsatz der Monomeren von 80 - 90 % erreicht ist, gegebenenfalls gleichzeitig oder nach beendeter Polymerisation Antischaummittel zusetzt und den daraus in bekannter Weise durch Verdüsen hergestellten Pulvern nach Verlassen des Trockners inerte Stoffe zumischt. Dabei wird unter niedriger Einfriertemperatur eine solche von +30° C und darunter (bis -25° C) verstanden. (Bestimmung der Einfriertemperatur vgl. Adhäsion, 1966, 3, Seite 97 - 100)

Anstelle von Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad von 80 - 95 % können noch gut wasserlösliche, teilacetalisierte Polyvinylalkohole oder gut wasserlösliche Verseifungsprodukte von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren, z. B. Vinylchlorid, verwendet werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nach einem Monomerenumsatz von 80 - 90 % Polyvinylalkohole verwendet werden, die eine Viskosität von 5 - 7 cps (4 %ig bei 20° C) und einem Hydrolysegrad von 85 bis 90 % aufweisen. Diese werden in einer Menge zugesetzt, daß das Endprodukt noch etwa 0,5 - 4 % enthält. Dadurch gelingt es, beim Verdüsen die Konzentration der eingesetzten Dispersionen höher zu halten, ohne daß die Verdüsbarkeit darunter leidet. Gleichzeitig bewirkt die gute Kaltwasserlöslichkeit der späterhin zugegebenen Polyvinylalkohole eine rasche und gute Dispergierbarkeit der auf diese Weise gewonnenen Pulver.

Dagegen ergeben sich bei Zusatz von Polyvinylalkoholen höherer Viskosität (25 cps 4 %ig bei 20° C und höher) ebenfalls nach einem Monomerenumsatz von 80 - 90 % schon nach kurzer Zeit Störungen an den Zerstäubungsdüsen. Infolge der höheren Viskosität der Polyvinylalkohole erfolgt vermutlich das Abreißen des Flüssigkeitsstrahls nicht mehr vollständig. Es bleiben kleinere Reste, die rasch zum Film antrocknen. Durch das dadurch gestörte Profil bildet sich ein stärkerer Rückstand aus, so daß bald eine Anlegung sichtbar wird, die dann sehr schnell zu einer Nase aufwächst. Wird diese Störung nicht rasch beseitigt, so wird der Trockner in kurzer Zeit durch Plattenbildung verlegt. Eine Verminderung der vorgelegten Dispersionskonzentration bringt zwar eine Besserung, doch geht dabei die Leistung des Trockners zurück.

Bei der Zugabe von Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad unterhalb 80 % zeigen sich nach einem Monomerenumsatz von 75 - 90 % ebenfalls Schwierigkeiten. Bei Erwärmen der Dispersion kommt es zu gallertigem Ausfallen des Polyvinylalkohols, wodurch Störungen beim Verdüsen und Fördern der Dispersion eintreten. Durch starkes Abkühlen der Dispersion lassen sich diese Mängel zwar vermindern. Dabei steigt jedoch die Viskosität der Dispersion an, wodurch eine Verdünnung letzterer notwendig wird und damit eine Reduzierung der Trocknerleistung sich einstellt.

Bei der Dispergierung der Pulver ist häufig eine Schaumbildung zu beobachten. Um diese weitgehend zu verhindern, werden gegebenenfalls während der Polymerisation oder nachher Antischaummittel zugesetzt. Geeignet dafür sind beispielsweise Siliconemulsionen, Siliconemulsionskombinationen oder übliche Antischaummittel, die unter den gegebenen Arbeitsbedingungen nicht flüchtig sind. Besonders bewährt hat sich die Kombination von Silicon-Emulsionen mit Gluconsäure und ihren wasserlöslichen Derivaten.

Weiterhin hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn dem fertigen Pulver nach Verlassen des Trockners inerte Stoffe in solchen Mengen zugemischt werden, daß das Endprodukt 5 bis 20 % enthält. Als inerte Stoffe eignen sich Aluminiumsilikat,

Kieselgur, kolloidales Silikagel, Tone, Leichtspat, feine Silikate, Talkum, Zemente, Diatomeenerde.

Die Zugabe der inerten Stoffe erfolgt meistens bei dem Austragen der Pulver aus dem Trockner bzw. in dem Abscheidungsraum der Pulver. Sie kann aber auch in einem zweiten, getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das Dosieren kann im ersten Fall z. B. mittels einer Dosierschnecke einer luftdicht abschließenden Schüttel- oder Polysiusrinne, durch Einsprühen mittels einer Zusatzdüse oder ähnliche geeignete Maßnahmen erfolgen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Pulver aus Polymerisaten mit niedrigem Erweichungspunkt zu erhalten, die bei höheren Temperaturen und unter Druck gelagert werden können, ohne daß das Pulver zu einem festen Block zusammensintert.

Beispiel 1

In einem Polymerisationsrührwerk mit RückflusSkühler werden 150 Gew.-Teile Vinylacetat, 0,004 Gew.-Teile Wasserstoffperoxid und als Emulgator 350 Gew.-Teile einer 8 %igen Polyvinylalkohollösung mit einer Verseifungszahl von 140 mg KOH/g vorgelegt und erhitzt. Nach Beginn der Polymerisation werden innerhalb von 3 - 4 Stunden 450 Gew.-Teile Vinylacetat zugegeben.

209812/1289

Nach Beendigung des Zulaufs werden 0,002 Gew.-Teile Wasserstoffperoxid zugesetzt, worauf die Temperatur in kurzer Zeit 80°C erreicht. Der Umsatz des Vinylacetats beträgt nun etwa 85 %. Nun werden 15 Gew.-Teile einer 20 %igen Polyvinylalkohollösung - Polyvinylalkohol mit einer Viskosität (4 %ig bei 20°C) von 3 cps und einer Verseifungszahl von 100 mg KOH/g - innerhalb von 15 Minuten zugegeben und nach weiteren 10 Minuten 0,003 Gew.-Teile Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach etwa einer Stunde wird eine Temperatur von $90 - 93^{\circ}\text{C}$ erreicht und der Rückfluß hat vollständig aufgehört. Die Dispersion wird gekühlt, auf einen Feststoffgehalt von ca. 33 - 35 % eingestellt und die Hälfte verdüst. Das Verdüsen erfolgt gut und ohne Störungen. Das erhaltene Pulver ist gut dispergierbar und kühl gut lagerfähig. Bei Temperaturen von 50°C und einem Druck von $0,05\text{ kg/cm}^2$ tritt nach 15 Stunden jedoch schon deutlich ein Verblocken und beim Zerkleinern der Brocken ein Rückgang der Dispergierbarkeit ein.

Bei der Verdüstung der zweiten Hälfte obiger Dispersion werden dem Pulver bei der Abscheidung 10 % Aluminiumsilikat mit einer durchschnittlichen Korngröße kleiner als 2μ zugesetzt. Das jetzt erhaltene Pulver zeigt außer den vorher beschriebenen Eigenschaften eine gute Blockfestigkeit. Auch nach 15 Stunden bei 60°C und einem Druck von $0,05\text{ kg/cm}^2$ ist die Dispergierbarkeit des Pulvers unverändert gut geblieben.

Beispiel 2

a) In einem Polymerisationsrührwerk, entsprechend Beispiel 1, werden als Emulgator 500 Teile einer 10 %igen Polyvinylalkohollösung (Verseifungszahl 140 mg KOH/g), 150 Teile Vinylacetat und 0,003 Gew.-Teile Wasserstoffperoxid vorgelegt und erhitzt. Nach Anspringen der Polymerisation läßt man 300 Teile Vinylacetat in ca. 3 Stunden zulaufen. Dabei wird ein kräftiger Rücklauf, eventuell durch Zugabe weiterer Mengen Wasserstoffperoxid (0,0005 Teile), unterhalten. Nach Beendigung des Zulaufs steigt die Temperatur rasch auf 80° C. Es ist ein Umsatz des Monomeren von mindestens 80 % erreicht.

Nun werden 20 Gew.-Teile einer 20 %igen Polyvinylalkohollösung (Viskosität 5 cps, Verseifungszahl 140 mg KOH/g) in ca. 15 Minuten und 0,003 Gew.-Teile Wasserstoffperoxid zugegeben. Die Temperatur erreicht in ca. 1 Stunde 90 bis 95° C. Der Rückfluß hat vollständig aufgehört. Nach einer halben Stunde wird gekühlt, die Dispersion auf einen Festgehalt von 33 - 35 % eingestellt und eine Hälfte verdunstet. Bei guter Verdunstbarkeit fällt ein gut dispergierbares Pulver an, das nach Abreiben in einer automatischen Reibschale einen Luftgehalt beim Filmaufstrich von 1200 Blasen/cm² aufweist. Das Pulver hat nach 15 Stunden bei 50° C und 0,05 kg/cm² Druck schon eine deutliche Neigung zum Verblocken.

209812/1289

Die zweite Hälfte wird wie vorher verdüst, nur wird dem Pulver vor dem Abscheiden 15 % Aluminiumsilikat mit einer durchschnittlichen Korngröße kleiner als 2μ zugemischt. Das Pulver hält nun auch 50 Stunden bei 60°C und $0,05\text{ kg/cm}^2$ Druck, ohne nennenswertes Verblocken aus. Der Luftgehalt des Filmaufstrichs ist ebenfalls hoch.

- b) Dem gleichen Ansatz werden nach Zulaufen der Polyvinylalkohollösung und Aufhören des Rückflusses 3 Gew.-Teile Glukonsäure zugesetzt. Anschließend wird wie vorher abgekühlt, eingestellt und verdüst. Die erste Hälfte hat neben guter Dispergierbarkeit nach dem Anreiben in einer Retschmühle im Filmaufstrich $1\,000\text{ Blasen/cm}^2$, die zweite Hälfte mit 10 % Aluminiumsilikat mit einer durchschnittlichen Korngröße kleiner als 2μ zusätzlich eine gute Blockfestigkeit, wie unter a). Der Luftgehalt des Filmaufstrichs ist mit 950 Blasen/cm^2 geringer als unter a).
- c) Dem Ansatz wie unter b) werden anstelle von Glukonsäure 4 Gew.-Teile einer Siliconemulsion zugegeben. Nach dem Verdüsen zeigt die erste Hälfte im Filmaufstrich einen Luftgehalt von ca. $700\text{ Luftblasen/cm}^2$, die zweite Hälfte mit 15 % Aluminiumsilikatzusatz mit einer durchschnittlichen Korngröße kleiner als 2μ ist blockfest wie b), und zeigt im Filmaufstrich einen Luftgehalt von $720\text{ Luftblasen/cm}^2$.

209812/1289

- d) Dem Ansatz wie unter b) werden außer 3 Gew.-Teilen Glukonsäure noch 4 Gew.-Teile Siliconemulsion zugegeben. Nach dem Verdüsen zeigt die erste Hälfte im Filmaufstrich einen Luftgehalt von 600 Luftblasen/cm², die zweite Hälfte mit 15 % Talkum ist blockfest wie b) und c) und zeigt im Filmaufstrich einen Luftgehalt von 530 Luftblasen/cm².

Beispiel 3

In einem Polymerisationsrührwerk entsprechend Beispiel 1 werden als Emulgator 250 Gew.-Teile einer 10 %igen Polyvinylalkohollösung (Verseifungszahl 140 mg KOH/g), 100 Gew.-Teile Wasser, 120 Gew.-Teile einer Mischung aus 375 Gew.-Teilen Vinylacetat und 125 Teilen Vinyllaurat, 0,008 Teilen Wasserstoffperoxid und 0,003 Gew.-Teilen Kaliumpersulfat vorgelegt und erhitzt. Nach Erreichen einer Temperatur von 70° C werden die restliche Monomerenmischung und 100 Gew.-Teile Wasser in 4 Stunden zulaufen gelassen. Die Temperatur wird dabei auf ca. 80° C, eventuell unter Nachreichung von Katalysator, gehalten und eine halbe Stunde nach Zulaufende auf ca. 85° C gesteigert. Der Umsatz der Monomeren beträgt nun ca. 90 %.

Nun werden 100 Gew.-Teile einer 20 %igen Polyvinylalkohollösung (Viskosität 13 cps, Verseifungszahl 80 mg KOH/g) in einer halben Stunde zugesetzt und 0,004 Gew.-Teile Wasserstoffperoxid und 5 Gew.-Teile Tributylphosphat als Entschäumer nachgegeben. Die Temperatur steigt in einer weiteren Stunde auf 90° C

209812/1289

an. Es wird gekühlt, zum Verdüsen eingestellt und verdüst. Dem Pulver werden nach dem Austrag 10 % Aluminiumsilikat mit einer durchschnittlichen Korngröße unter 2μ beigemischt. Neben einer guten Dispergierbarkeit und wenig Luftgehalt beim Anreiben zeigt das Pulver eine gute Blockfestigkeit und bleibt auch nach 15 Stunden bei 50°C und $0,05\text{ kg/cm}^2$ Druck rieselfähig.

Beispiel 4

In einem Polymerisationsrührwerk entsprechend Beispiel 1 wird eine Monomerenmischung aus Vinylacetat und Dibutylmaleat in Dispersion polymerisiert. Bei einer Temperatur von 85°C und Beendigung des Zulaufs werden 90 % Umsatz erreicht. Nun werden 2 % Polyvinylalkohol (Viskosität 5 cps, Verseifungszahl 165 mg KOH/g) zugesetzt. Nach dem Auspolymerisieren wird abgekühlt, zum Verdüsen eingestellt und 1 - 2 % Antischaummittel zugesetzt. Das beim Verdüsen erhaltene Pulver hat eine gute Dispergierbarkeit, aber mäßige Blockfestigkeit. Durch Zusatz von 20 % Leichtspat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) wird eine gute Blockfestigkeit erreicht.

Beispiel 5

Ein Gemisch aus Vinylacetat, Vinylchlorid und Vinylaurat wird in einem Druckrührautoklaven als Dispersion bei 65°C und einem Anfangsdruck von 6 Atm. polymerisiert. Bei Erreichen von 90 % Umsatz werden in den Autoklaven 2 % Polyvinylalkohol

209812/1289

(Viskosität 5 cps, Verseifungszahl 210 mg KOH/g) eindosiert.
Nach Beendigung der Polymerisation wird entspannt, gekühlt,
zum Verdüsen eingestellt und verdüst. Das erhaltene Pulver
ist gut dispergierbar, neigt aber zum Blocken. Nach Zugabe von
5 % Kieselgur wird ein weitgehend blockfreies Pulver erhalten.

209812/1289

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung blockfester, dispergierbarer Pulver aus Polymerisaten und Mischpolymerisaten von Vinylacetat mit niederer Einfriertemperatur durch Verdüsen von Dispersionen unter Zusatz erhöhter Mengen von Schutzkolloiden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Polyvinylalkohole mit einer Viskosität von 3 bis 13 cps (4 %ig bei 20° C) und einem Hydrolysegrad von 75 - 95 % der Dispersion dann zugibt, wenn ein Umsatz der Monomeren von mindestens 80 - 90 % erreicht ist, gegebenenfalls gleichzeitig oder nach beendeter Polymerisation Antischaummittel zugibt und den daraus in bekannter Weise durch Verdüsen hergestellten Pulvern nach Verlassen des Trockners inerte Stoffe zumischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Polyvinylalkohole mit einer Viskosität von 5 bis 7 cps (4 %ig, 20° C) und einem Hydrolysegrad von 85 bis 90 % in einer Menge zugesetzt werden, daß das Endprodukt etwa 0,5 bis 4 % enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -

z e i c h n e t , daß man als inerte Stoffe Talkum oder Al-Silikat in Mengen zugesetzt, daß das Endprodukt 5 bis 20 % enthält.